

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hyung-Soo SONG et al.

GAU: TBA

SERIAL NO: To Be Assigned

EXAMINER: TBA

FILED: March 9, 2001

FOR: ETCHANT COMPOSITION FOR MOLYBDENUM AND METHOD OF USING SAME

REQUEST FOR PRIORITY



ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

KOREA

APPLICATION NUMBER

2000-14088

MONTH/DAY/YEAR

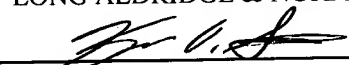
March 20, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

LONG ALDRIDGE & NORMAN LLP

  
Kenneth D. Springer

Registration No. 39,843

Date: March 9, 2001

Sixth Floor  
701 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20004  
Tel. (202) 624-1200  
Fax. (202) 624-1298  
73152.1

# 대한민국 특허청

## KOREAN INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Industrial  
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 14088 호  
Application Number

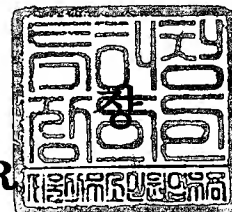
출원년월일 : 2000년 03월 20일  
Date of Application

출원인 : 엘지.필립스 엘시디 주식회사 외 1명  
Applicant(s)

2001 년 01 월 15 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.03.20
【발명의 명칭】	몰리브덴 금속막용 에칭 용액
【발명의 영문명칭】	Etching solution for Molybdenum metal layer
【출원인】	
【명칭】	동우 화인켐 주식회사
【출원인코드】	1-1999-049329-7
【출원인】	
【명칭】	엘지 .필립스엘시디(주)
【출원인코드】	1-1998-101865-5
【대리인】	
【성명】	정원기
【대리인코드】	9-1998-000534-2
【포괄위임등록번호】	2000-013704-1
【포괄위임등록번호】	1999-001832-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	송형수
【성명의 영문표기】	SONG, HYUNG-SOO
【주민등록번호】	530807-1481213
【우편번호】	561-320
【주소】	전라북도 전주시 덕진구 동산동 우신아파트 102동 1514호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김기섭
【성명의 영문표기】	KIM, KY-SUB
【주민등록번호】	640220-1041530
【우편번호】	561-300
【주소】	전라북도 전주시 덕진구 송천동 우림아파트 102동 803호
【국적】	KR

**【발명자】****【성명의 국문표기】**

박민춘

**【성명의 영문표기】**

PARK,MIN-CH00N

**【주민등록번호】**

720420-1447028

**【우편번호】**

570-100

**【주소】**

전라북도 익산시 남중동 이화아파트 106호

**【국적】**

KR

**【발명자】****【성명의 국문표기】**

이석주

**【성명의 영문표기】**

LEE,S0K-J00

**【주민등록번호】**

710123-1682623

**【우편번호】**

730-380

**【주소】**

경상북도 구미시 옥계동 대백타운 107동 301호

**【국적】**

KR

**【심사청구】**

청구

**【취지】**

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
정원기 (인)

**【수수료】****【기본출원료】**

13 면 29,000 원

**【가산출원료】**

0 면 0 원

**【우선권주장료】**

0 건 0 원

**【심사청구료】**

3 항 205,000 원

**【합계】**

234,000 원

**【첨부서류】**

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 반도체 장치, 특별하게는 TFT-LCD의 게이트 및 소스/드레인 어레이 배선 형성용 Mo 금속막을 양호한 테이퍼 프로파일로 습식 에칭할 수 있게 해주는 에칭 용액에 관한 것으로, 상기 에칭 용액은 5~20중량%의 과산화수소( $H_2O_2$ ), 75~94중량%의 물 및 1~5중량%의 첨가제로 구성된다.

**【대표도】**

도 3

**【명세서】****【발명의 명칭】**

몰리브덴 금속막용 에칭 용액 {Etching solution for Molybdenum metal layer}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 종래의 Al 금속막용 에칭 용액으로 에칭된 Mo 금속막의 프로파일을 보여주는 사진이며,

도 2는 미국특허출원 제 5,518,131호에 제시된 에칭 용액으로 에칭된 Mo 금속막의 프로파일을 보여주는 사진이며,

도 3은 본 발명에 따른 과산화수소 기재 에칭 용액으로 에칭된 Mo 금속막의 프로파일을 보여주는 사진이다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> 본 발명은 반도체장치에서 금속 배선 형성을 위해 사용되는 Mo(Molybdenum)금속막의 에칭(Etching)시에 사용되는 에칭 용액에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 TFT-LCD(Thin Film Transistor-Liquid Crystal Display)의 소스/드레인(Source/Drain) 어레이 형성 공정에서 Mo 단일층 금속막을 에칭할 수 있게 해주는 과산화수소 기재의 에칭 용액에 관한 것이다.

<5> TFT-LCD와 같은 반도체 장치에서, 기판 위에 금속 배선을 형성하는 과정은, 보통 박막-증착-사진-에칭의 단위공정 단계로 이루어지고, 개개의 단위 공정 전후에 결과 및 이상 여부를 확인하기 위한 검사와 청정도를 유지하기 위한 세정을 포함한다. 에칭 공정은, 기판이나 웨이퍼 위의 박막 위에 레지스트(resist) 도포한 후, 노광 및 현상 단계 등을 거쳐 패턴을 형성시킨 후, 필요한 부분만 남기고 필요없는 부분의 박막을 화학적 또는 물리적 반응으로 제거하는 공정을 의미하며, 단차(Step)의 제어, 즉 적절한 단차 기울기 및 양호한 프로파일(Profile)의 수득이 중요한 공정 관리의 항목으로 중시되고 있다.

<6> 플라즈마를 이용한 건식 에칭 공정은, 에칭 용액을 사용하는 습식 공정에 비해 에칭 제어력이 우수하고, 종점 검출이 용이하며, 프로파일의 조절이 가능하며, 다층 에칭이 용이하며, 그리고 공정 폐액이 적다는 장점을 가지고 있어, 최근들어 이에 대해 많이 연구되고 있다. 그러나, 습식 공정은 건식 공정에 비해 선택성이 높고, 대량 처리가 가능하므로 생산성이 높고, 장치 등의 비용이 매우 저렴하며, 에칭 도중 오염과 손상에 의한 반도체 장치의 열화가 적다는 이점을 가지고 있다.

<7> 반도체장치의 금속 배선 물질로는 기판의 종류, 요구되는 특성에 따라 여러가지 금속 또는 이의 합금이 사용되는데, 예를 들면, Al, Al-Cu, Ti-W, Ti-N 등이 제안되어 있으며, TFT-LCD의 소스/드레인 배선용으로는 전기저항이 작은 Al 또는 이들의 합금이 많이 사용되고 있다.

<8> 이들 각각의 금속 재료는 그들의 화학적 특성 및 전기적 특성이 상이하므로, 습식 에칭시에는 에칭 용액이 상이하며, 플라즈마를 이용한 건식 에칭시에는 플라즈마 발생물질이 상이한 것이 일반적이다.

<9> 예를 들어, Al 또는 Al 합금으로 된 금속박막은, 공정 가스( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ )를 이용한 플라즈마를 사용하여 건식 에칭하거나 인산, 질산, 아세트산 및 물, 예를 들면 72% 인산, 2% 질산, 10% 아세트산 및 16%의 물로 구성된 에칭 용액을 이용하여 30~45℃에서 습식 에칭된다.

<10> 그러나, Al 또는 Al 합금 이외의 금속에 대해서는, 적절한 에칭 용액이 제안되어 있지 않으며, 기존의 Al용 에칭 용액을 사용하는 경우에는 양호한 단차 기울기 및 우수한 프로파일의 수득이 어렵고, 플라즈마 등을 이용하여 건식 에칭하는 경우에는 공정비용이 증가하는 등의 문제가 발생한다.

<11> TFT-LCD와 같은 반도체장치의 제조산업에서, 공정 단순화, 원가 절감 및 기판의 대형화에 따른 전기적 특성의 개선 등의 이유로, 기존의 Cr 단일막, Al 또는 Al 합금의 단일막 또는 다중막 (예,  $\text{Mp}/\text{Al}-\text{Nd}$  이중막 또는  $\text{Mp}/\text{Al}-\text{Nd}/\text{Mo}$  삼중막)대신에, Mo 단일막의 적용이 시도되고 있고, 아울러, 저렴하고 대량으로 에칭할 수 있는 습식 에칭용 용액의 개발이 요망되고 있다.

<12> 미국특허 5,693,983호에는, 배선 형성용 금속막, 특히 TFT 소스/드레인 게이트 어레이 배선용 금속막으로서 Al 대신에 Mo를 적용하는 것을 제안하고 있으나, 여기서는 플라즈마를 이용한 건식 에칭법만이 제시되고 있다.

<13> 미국특허 4,995,942호에는, Mo 금속막용 에칭 용액으로서 시안화철(ferric cyanide) 및 황산철(ferric sulfate)를 사용하는 에칭 용액을 사용하는 것이 제안되어 있지만, 폐액 처리가 어렵고 실제 LCD 제조 공정에 적용하기 위한 양호한 테이퍼각



(taper angle)구현이 어렵다는 문제가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <14>        에칭될 금속의 종류에 따라 적합한 에칭용액이 필요하며, Mo 금속막에 대해 경제적이고 효과적인 에칭 용액은 아직 개발되지 않고 있다.
- <15>        이러한 상황 하에, 본 발명자들은, TFT 소스/드레인 게이트 어레이 배선용 Mo 금속막을, 경제적이고 우수한 프로파일을 줄 수 있도록 습식으로 에칭할 수 있는 과산화수소 기재의 에칭 용액을 개발하였다.
- <16>        따라서, 본 발명의 목적은 반도체장치, 특히 TFT-LCD의 게이트 또는 소스/드레인 배선용 Mo 금속막을 에칭하기 위한 과산화수소 기재의 에칭용액을 제공함에 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <17>        구체적으로, 본 발명에 따른 과산화수소 기재의 에칭 용액은 5~20중량%의 과산화수소( $H_2O_2$ ), 물 75~94중량% 및 첨가제 1~5중량%로 구성된다.
- <18>        바람직하게는, 본 발명에 따른 과산화수소 기재의 에칭 용액은 8~16중량%의 과산화수소( $H_2O_2$ )를 포함한다. 기존의 Mo 단일막 에칭 용액에 사용되는 제2철이온을 이용하므로 복잡한 폐수처리시설이 필요하였으나, 본 발명에서 사용되는 과산화수소는 그 처리가 매우 단순하고 비용이 저렴하다는 이점이 있다.
- <19>        본 발명에서 사용되는 과산화수소 및 물은 반도체 공정용으로 사용가능한 순도의 것이 바람직하며, 시판되는 것을 사용하거나, 공업용 등급을 당업계에 통상적으로 공지

된 방법에 따라 정제하여 사용할 수 있다. 반도체 공정용 물은 일반적으로 초순수(ultra pure water)이며, 바람직하게는 16mΩ 이하의 물을 사용한다.

<20> 본 발명에서 사용되는 첨가제는 과산화수소의 에칭작용을 활성화시키기 위한 pH조절제이며, 그 예로는 소듐 디히드로젠 시트레이트/디소듐 히드로젠 시트레이트, 디소듐 히드로젠 포스페이트/트리소듐 시트레이트, 또는 암모늄 아세테이트 등이 있다. 또한, 에칭 용액에 통상적으로 사용되는 첨가제로서, 특별히 한정됨이 없이 또 다른 첨가제를 포함할 수 있으며, 예를 들면 계면활성제, 금속이온 봉쇄제 등을 언급할 수 있다. 계면활성제는 에칭 용액의 점도를 저하시켜 에칭 균일성(uniformity)을 향상시키기 위해 첨가되며, 에칭 용액에 견딜 수 있고 상용성이 있는 종류라면 임의의 음이온성, 양이온성, 양쪽이온성 또는 비이온성 계면활성제를, 바람직하게는 불소계 계면활성제를 사용한다.

<21> 본 발명의 에칭 용액을 사용하여 금속막을 에칭하는 공정은 당업계 주지의 방법에 따라 행해질 수 있으며, 침지, 흘리기 등을 예시할 수 있다. 에칭 공정시의온도는 일반적으로 20~50℃, 바람직하게는 30~45℃ 이며, 적정 공정 온도는 다른 공정 조건 및 요인에 의해 필요에 따라 정해진다.

<22> 본 발명의 에칭 용액을 사용하여 Mo 금속막을 에칭하는 시간은, 온도 및 박막의 두께 등에 따라 변할 수 있으나 일반적으로 수초 내지 수십분이다.

<23> 상술한 에칭 온도 및 에칭 시간은 당업계 통상의 지식을 가진 자에 의해 용이하게 결정될 수 있으며, 본 발명을 특별하게 한정하지는 않는다.

<24> 본 발명의 과산화수소 기재의 Mo 금속막용 에칭용액은 40~60° 정도의 매우 우수한 단차 덮임을 나타내었으며, 에칭 속도는 약 1000Å/min 정도로 실제 TFT-LCD 제조 공정

에 적용할 수 있는 범위이다.

<25> 본 발명의 이점은, 공정단순화, 원가절감 및 기판의 대형화에 따른 전기적인 특성의 개선을 위해 사용되는 Mo 단일금속막의 에칭 용액을 제공함으로써, 상기 공정단순화 및 원가절감을 더욱 향상시킬 수 있다는 것이다.

<26> 본 발명의 또 다른 이점은, 복잡한 패수처리시설이 필요하지 않고, 에칭속도가 양호하며, 우수한 테이퍼 프로파일을 주는 에칭 용액을 제공할 수 있다는 것이다.

<27> 본 발명의 또 다른 이점은, 플라즈마 등의 건식 에칭을 사용하지 않아도 되기 때문에, 오염과 손상에 의한 반도체 장치의 열화가 적고 비용적인 측면에서 매우 유리하다는 것이다.

<28> 본 발명은 하기 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명되나, 이들로 본 발명이 한정되는 것은 아니한다.

<29> 실시예에서 에칭된 금속막의 프로파일은 단면 SEM(Hitachi사 제품, 모델명 S-4200)을 사용하여 검사하였으며, 이의 결과는 다음과 같이 표시한다.

<30> ◎ : 양호, 테이퍼 프로파일이 우수하고 (테이퍼각 40~60°), 에칭 속도 및 균일성이 양호함.

<31> ○ : 보통, 테이퍼 프로파일은 우수하나 테이퍼각이 <40°임.

<32> × : 불량, 테이퍼 프로파일이 불량함.

<33> [실시예 1]

<34> 반도체 공정용 등급인 과산화수소, 초순수, 첨가제(암모늄 아세테이트)를 9/88/3의 중량비로 혼합하여 에칭 용액을 제조한다. 에칭 시험은, 통상적인 방법에 따라 유리 기

판상에 박막 스퍼터링법을 사용하여 Mo 금속막 및 포토 레지스트로 배선 패턴을 형성시킨 시험편을 상기 에칭 용액에 침지하여 금속막을 에칭한다. 에칭속도는 40℃에서 약 1000Å/min이었다.

<35> 단면 SEM(Hitachi사 제품, 모델명 S-4200)을 사용하여 상기 에칭된 시험편의 금속막 프로파일을 검사하였으며, 테이퍼각이 약 40~60°로 우수하였고, 언더-컷(under-cut)이 보이지 않았다.

<36> 도 3은 실시예 1에서 수득된 우수한 프로파일을 보여주는 사진이다.

<37> [실시예 2~7]

<38> 과산화수소, 물 및 첨가제를 표 1에 나타낸 바와 같은 비율로 사용함을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 에칭 용액을 제조하고 에칭 시험을 행한다.

<39> 단면 SEM을 사용하여 상기 에칭된 시험편의 금속막 프로파일을 검사하였다.

<40> 결과는 표 1에 기재한다.

<41> [비교예 1]

<42> 과산화수소, 물 및 첨가제를 표 1에 나타낸 바와 같은 비율로 사용함을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 에칭 용액을 제조하고 에칭 시험을 행한다.

<43> 단면 SEM을 사용하여 상기 에칭된 시험편의 금속막 프로파일을 검사하였다.

<44> 결과는 표 1에 기재한다.

<45>

【표 1】

실시예/비교예 번호	조성(중량%) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /초순수/첨가제	테이퍼 프로파일	비고
실시예 1	9/90/1	◎	에칭속도 양호
2	9/88/3	◎	에칭속도 양호
3	12/87/1	◎	에칭속도 양호
4	15/84/1	◎	에칭속도 양호
5	15/80/5	◎	에칭속도 양호
6	20/79/1	△	테이퍼각 <40°
7	20/76/4	△	테이퍼각 <40°
비교예 1	5/95/0	×	uniformity 불량

\* 100중량%가 되게 물로 희석함.

&lt;46&gt; [비교예 2~4]

<47> 기존 Al 금속막용 에칭 용액을 사용하여 Mo 금속막을 에칭하였다. 표 2에 나타난 바와 같이 비율로 인산, 질산, 아세트산을 사용하고 전체 100중량%가 되는 양으로 물로 희석하여 에칭 용액을 제조하고, 실시예 1~7에서와 동일하게 에칭 시험을 행한다.

<48> 단면 SEM을 사용하여 상기 에칭된 시험편의 금속막 프로파일을 검사한다.

<49> 에칭 시간이 10초 이내로 에칭속도 조절이 불가능하였으며, 테이퍼 프로파일이 불량하였다. 전체적인 결과는 표 2에 기재한다.

&lt;50&gt; 【표 2】

비교예 번호	조성 (중량%) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H/첨가제	테이퍼 프로파일	비고
2	72/2/10	×	에칭속도 조절불가
3	67/5/10	×	에칭속도 조절불가
4	63/8/10	×	에칭속도 조절불가

\* 100중량%가 되게 물로 희석함.  
\* 불소계 계면활성제

<51> [비교예 5~7]

<52> 문헌에 기재된  $K_3Fe(CN)_6$  기재의 Mo 금속막용 에칭 용액을 사용하여 Mo 금속막을 에칭하였다. 표 3에 나타난 바와 같은 비율로 성분들을 사용하고 전체 100중량%가 되는 양으로 물로 희석하여 에칭 용액을 제조하고, 실시예 1~7에서와 동일하게 에칭 시험을 행한다.

<53> 단면 SEM을 사용하여 상기 에칭된 시험편의 금속막 프로파일을 검사한다.

<54> 테이퍼 프로파일이 불량하였으며, 언더컷이 발생하였다. 전체적인 결과는 표 3에 기재한다.

<55> 【표 3】

비교예 번호	조성 (중량%) $K_3Fe(CN)_6/Na_2MoO_4$ $/H_3PO_4$	테이퍼 프로파일	비고
5	11.5/9.5/0.8	×	언더컷 발생
6	11/9/0	×	언더컷 발생
7	74/2/7/0.02	×	언더컷 발생
* 100중량%가 되게 물로 희석함.			

<56> 상기 표 1~3에서 볼 수 있듯이, 본 발명에 따른 에칭 용액을 사용하여 에칭한 경우 (실시예 1~5)에도, 에칭된 배선 패턴의 균일성이 우수할 뿐만 아니라 이물, 전여물, 긁힘(scratch), 라인 연결(line short, bridge), 단선(line open), 금속부식(metal corrosion), 금속변색(metal discolor), 오정렬(misalign)의 품질 요인에 관해서도, 모

두 우수한 결과를 주었다.

**【발명의 효과】**

<57>        본 발명의 에칭 용액을 이용하면, Mo 단일층 금속막을 양호한 에칭 속도로 우수한 테이퍼 프로파일을 줄 수 있도록 습식 에칭할 수 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

5~20중량%의 과산화수소( $H_2O_2$ ), 75~94중량%의 물 및 pH 조절제와 같은 첨가제를 포함함을 특징으로 하는 반도체 장치의 몰리브덴 금속막용 에칭 용액.

**【청구항 2】**

제 1 항에 있어서,

과산화수소의 함량이 8~18중량%임을 특징으로 하는 반도체 장치의 몰리브덴 금속막용 에칭 용액.

**【청구항 3】**

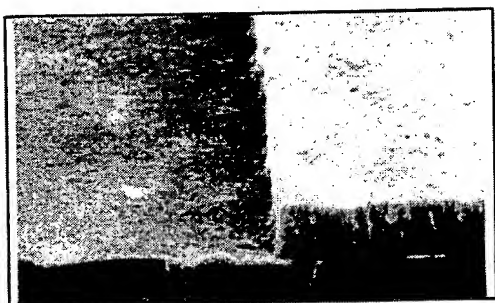
제 1 또는 2 항중 어느 하나의 항에 있어서,

pH 조절제와 같은 첨가제가 소듐 디히드로젠 시트레이트/디소듐 히드로젠 시트레이트, 디소듐 히드로젠 포스페이트/트리소듐 시트레이트, 또는 암모늄 아세테이트를 조합하는 그룹에서 선택됨을 특징으로 하는 반도체 장치의 몰리브덴 금속막용 에칭 용액.



【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

